Eine neue Methode

und

Beiträge zur Untersuchung der Fette.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Erlangen

eingereicht von

Ferdinand Hart

aus Münster i. W.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Münster.

E. C. Brunn's Buchdruckerei (Joh. Bredt).

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0042

Eine neue Methode der Butteruntersuchung.

Die Methoden zur Untersuchung der Fette und Öle sind physikalischer und chemischer Art.

Die wichtigsten chemischen Methoden sind folgende:

1. Die Hehner'sche Methode [1]); Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren.
2. Die Köttstorffer'sche Methode [2]); Bestimmung der Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd, welche zur Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind.
3. Die Reichert-Meissl-Wollny'sche Methode [3]); Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren (ausgedrückt in $^1/_{10}$ cc Normalnatronlauge), welche sich nach Verseifung von 5 g Fett mit alkoholischem Kalihydrat und nach Zersetzung der von Alkohol befreiten Seife abdestilliren lassen.
4. Die Hübl'sche Jodadditionsmethode [4]); Bestimmung des absorbirten Jods, ausgedrückt in Procenten der angewendeten Menge Fett.

Von einer näheren Beschreibung dieser Methoden kann hier abgesehen werden, weil sie in den verschiedensten Lehrbüchern, so von J. König: Untersuchung landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, Berlin 1891, R. Benedikt: Analyse der Fette u. Wachsarten etc., Berlin 1886, eingehend beschrieben sind.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1877. S. 145.

[2]) Ebendort 1879. S. 199 u. 431.

[3]) Ebendort 1879. S. 68, sowie Milchztg. 1887. S. 609, 630, 651, 669 u. Jahrg. 1888 u. 1889.

[4]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 253. S. 281 u. Repertorium f. analyt. Chem. 1884. S. 301.

Von diesen Methoden sind die Hehner'sche und Köttstorffer'sche die am wenigsten empfindlichen; sie gestatten wohl eine Unterscheidung des Butterfettes von anderen tierischen Fetten, sowie von Pflanzenfetten und Nachweisung grösserer Zusätze der letzteren zu ersteren; aber bei geringen Zusätzen oder für den quantitativen Nachweis von Butterfett in anderen Fetten lassen sie im Stich.

Die Hübl'sche Methode beruht darauf, dass die Fettsäuren der Essigsäure-Reihe (Stearin- und Palmitinsäure) gar kein Jod, die der Acrylsäure-Reihe (Ölsäure, Erucasäure) 2 Atome, die der Tetrolsäure-Reihe (Leinölsäure) 4 Atome Jod aufnehmen.

Diese Methode kann daher vorwiegend dazu dienen, die trocknenden Öle von den nicht trocknenden Ölen, die tierischen Fette von den Pflanzenölen zu unterscheiden; aber für die quantitative Unterscheidung der festen Pflanzenfette von den Tierfetten, sowie letzterer unter sich ist sie nicht geeignet.

So bleibt denn nur die Reichert-Meissl-Wollny'sche Methode übrig, welche allgemein als die empfindlichste für Butter-Untersuchungen gilt. Aber auch sie hat noch ihre Uebelstände, indem sie einerseits verschiedene Fehlerquellen einschliesst, andererseits ebenfalls an Empfindlichkeit leidet.

Und doch ist eine empfindliche Methode zur quantitativen Untersuchung des Kuhbutterfettes zur Zeit von der grössten Bedeutung, denn das Gesetz betreffend den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter vom 12. Juli 1887 enthält folgende Bestimmung:

> §. 2. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zweck des Handels mit diesen Mischungen, sowie das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten derselben ist verboten.
>
> Unter diese Bestimmung fällt nicht der Zusatz von Butterfett, welcher aus der Verwendung von Milch oder Rahm bei der Herstellung von Margarine herrührt, sofern nicht mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm auf 100 Gewichtsteile

der nicht der Milch entstammenden Fette in Anwendung kommen."

Es kommt also jetzt nicht nur darauf an, fremde Fette in der Kuhbutter, sondern umgekehrt die Menge der letzteren und zwar kleine Mengen derselben in der Kunstbutter (Margarine) quantitativ nachzuweisen.

Die Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl schwankt nach den verschiedensten Bestimmungen zwischen 20,5—34,0 cc $^1/_{10}$ Normallauge pro 5 g Fett; es sind daher 6% Butter von höchstem Gehalt = 10% Butter vom niedrigsten Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, d. h. es lassen sich die Kuhbutteranteile in der Kunstbutter auf 5% genau nicht bestimmen, wenn man blos die Schwankungen der natürlichen Kuhbutter in Betracht zieht und die verschiedenen Fehlerquellen gar nicht berücksichtigt. Es können daher statt der zulässigen rund 5% der Margarine auch 10% Kuhbutterfett zugesetzt sein, ohne dass sich nach dieser Methode mit Sicherheit behaupten lässt, dass die zulässige Grenze überschritten ist.

Dennoch ist die Kuhbutter von anderen Fetten (mit Ausnahme von Cocosnuss- und Palmkernfett) gerade durch den Gehalt an flüchtigen und löslichen Fettsäuren so unterschiedlich, dass diese noch am ersten zur quantitativen Bestimmung des Kuhbutterfettes (für sich in der Kuhbutter oder in anderen Fetten) geeignet erscheinen.

Es fragt sich nur, ob man nicht durch eine weitere Modifikation des Reichert-Meissl-Wollny'schen Verfahrens geeignetere Resultate erzielen kann, z. B. dadurch, dass man die Menge der löslichen und flüchtigen Fettsäuren nicht im freien Zustande, sondern gebunden an eine Base oder letztere für sich bestimmt.

Herr Prof. Dr. König beauftragte mich, diesen Gedanken weiter zu verfolgen und auszuarbeiten. Nach mehreren Vorversuchen erwies sich zu dem Zweck Bariumhydroxyd einerseits zur Verseifung, andererseits zur Trennung der löslichen und unlöslichen Fettsäuren, als am besten.

Der Versuch, die Fettsäuren des Butterfettes an Barium zu binden und so zu trennen, ist nicht neu; schon J. West-Knights [1]) hat auf diese Weise eine Trennung versucht. Er verseifte 1—3 g geklärtes Butterfett mit dem doppelten Volumen alkoholischen Kalis, verdünnte die Lösung auf 300 cc, versetzte mit Chlorbarium im Ueberschuss und sammelte den Niederschlag auf einem Filter; derselbe wurde mit warmem Wasser ausgewaschen, in einen Cylinder gebracht, durch Salzsäure zersetzt, mit Aether durchgeschüttelt, ein aliquoter Teil der Aether-Lösung herausgenommen, verdunstet und so die Menge der unlöslichen Fettsäuren gefunden. Dieses Verfahren ist aber nichts anderes, wie eine umständlichere Modifikation des Hehner'schen Verfahrens.

G. Firtsch [2]) dagegen bestimmt durch Bindung der Fettsäuren an Barium das Verhältnis des an lösliche und unlösliche Fettsäuren gebundenen Bariums und glaubt auf diese Weise das Kuhbutterfett in einem Fettgemisch quantitativ ermitteln zu können.

Er verfährt wie folgt: Ungefähr 1 g gereinigtes Fett (es wurden wegen des zeitraubenden Abwägens von genau 1 g Fett 0,990 bis 1,010 g verwendet) wird in ein Druckfläschchen von etwa 150 cc Inhalt gebracht, 59 cc Zehntelnormalätzbarytlösung zugesetzt, rasch verschlossen und 6 bis 8 Stunden im Paraffinbade auf 140 ° C erhitzt. Nach dieser Zeit ist unter lebhaftem Aufschäumen vollständige Verseifung eingetreten, was daran zu erkennen ist, dass beim Erkalten sich kein Fettring in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels am Glase ansetzt. Von Vortheil ist es, einmal nach ungefähr 3 Stunden erkalten zu lassen, so dass das beim Aufschäumen mitgenommene Fett nochmals auf den Flüssigkeitsspiegel zurücksinkt.

Nach dem Erkalten herausgenommen, sieht man die Wand des Druckfläschchens und die Barytwasseroberfläche

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 20. 466.
[2]) Dingler's polytechn. Journal. Bd. 1890. 278. Heft.

mit den unlöslichen Barytsalzen bedeckt, in der Flüssigkeit selbst sind zarte Nadeln solcher auskrystallisirt.

Das Druckfläschchen wird von aussen anhaftendem Paraffin gereinigt, noch verschlossen in ein Wasserbad gebracht und auf 100 ^{0} C erwärmt, dann der Inhalt rasch durch ein entsprechendes Filter in einen Halbliterkolben gegossen, mit kochendem Wasser schnell nachgewaschen, damit der überschüssige Aetzbaryt am Trichter nicht zu viel Kohlensäure aus der Luft anzieht. (Schwimmen Fettbläschen auf dem Filter, so war nicht genügend lange verseift). Das Druckfläschchen wird mit kochendem destillirten Wasser über die Hälfte gefüllt, mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und gut geschüttelt; dabei lösen die Barytsalze sich von den Wänden des Fläschchens ab und ballen sich zusammen, gleichzeitig werden die löslichen von den unlöslichen Salzen getrennt. Es wird nun wieder durch das Filter gegossen und der Vorgang so oft wiederholt, bis mehr als $^3/_4$ des Kolbens voll ist. Dann werden die dabei auf das Filter gebrachten unlöslichen Barytsalze mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis der Halbliterkolben voll ist. Man kann durch Vorhalten einer kleinen Federfahne vor die Mündung des Druckfläschchens das Heraustreten der unlöslichen Barytsalze verhindern, so dass nur einige wenige Flocken auf das Filter gelangen; durch das Schütteln mit heissem Wasser werden die löslichen von den unlöslichen Salzen vollkommen gut getrennt. Zum Auswaschen bezw. Trennen der unlöslichen von den löslichen Barytsalzen genügen nach Firtsch 500 cc, wenn nur lange genug geschüttelt wird; nur Cocosnussöl macht wegen des Gehaltes an Laurinsäure eine Ausnahme. Bei Anwendung von mehr Wasser wird dann wieder mehr palmitinsaures Barium gelöst. Aus dem Filter, in welchem sich die zusammengeballten Massen der unlöslichen Barytsalze befinden, werden diese leicht und vollständig mittels einer ganz kleinen Federfahne und durch Nachspülen mit warmem Wasser zurück in das Druckfläschchen gebracht, an dessen Wänden ebenfalls noch solche haften.

Im Druckfläschchen befinden sich die unlöslichen fettsauren Barytsalze (I), im 500 cc betragenden Filtrat (II) die löslichen und der überschüssige Aetzbaryt.

I. In das Druckfläschchen werden zu den unlöslichen Barytsalzen etwa 25 cc Halbnormalsalzsäure gebracht und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salze zersetzen sich nach einiger Zeit, öfteres Drehen und Schwenken des Fläschchens beschleunigt den Vorgang, und wenn keine weisslichen Flocken mehr zu beobachten sind, wird noch heiss durch ein dichtes Filter filtrirt, und mit kochendem Wasser das Fläschchen und die Fette auf dem Filter gewaschen. Auf letzterem befinden sich die festen Fettsäuren, und können, wenn man ein gewogenes Filter angewendet hat, getrocknet und gewogen werden; aus dem Filtrat erhält man durch Fällen mit Schwefelsäure die Barytmenge, welche durch die festen Fettsäuren gebunden war.

II. Dem 500 cc betragenden erkalteten Filtrate entnimmt man mittels Pipette zweimal je 50 cc und titrirt den überschüssigen Baryt mit Zehntelnormalsalzsäure. In 100 oder besser 200 cc des Filtrats bestimmt man durch Fällen mit Schwefelsäure den Gesammtgehalt an Barium, d. i. den überschüssigen Baryt sammt dem in den löslichen fettsauren Barytsalzen enthaltenen. Aus der Differenz beider, auf die Gesammtmenge des Filtrats berechneten Bestimmungen ergibt sich der Barytgehalt der löslichen fettsauren Salze.

Oder statt mit Zehntelnormalsalzsäure zu titriren, entfernt man den überschüssigen Aetzbaryt durch ungefähr 15 Minuten langes Einleiten von Kohlensäure in 200 cc der kochenden Lösung (es wird dabei nur der überschüssige Aetzbaryt gefällt), filtrirt und bestimmt im Filtrate, welches die löslichen fettsauren Barytsalze enthält, die Menge Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure.

Jede dieser beiden Modifikationen gibt für sich gut vergleichbare Zahlen, unter einander sind aber die Resultate beider nicht vergleichbar.

Die vergleichbaren Zahlenwerthe, welche auf diese Weise erhalten werden, sind:

1. Bariumgehalt der unlöslichen fettsauren Salze.
2. Bariumgehalt der löslichen fettsauren Salze.
3. Gesammtverbrauch an Barium zur Verseifung.
4. (Ueberschüssiger Aetzbaryt; dient zur Controle des etwaigen Fehlers.)

Ausser diesen werden dann noch

5. durch die Wägung der festen Fettsäuren (siehe I) und
6. — wenn man das Filtrat, welches bei Bestimmung des Gesammtbariumgehaltes in 200 cc erhalten wird, sammt dem ersten Antheile des Waschwassers in einen langhalsigen Kolben bringt und 200 cc davon vorsichtig abdestillirt, im filtrirten Destillate mit Zehntelnormalnatronlauge die flüchtigen Fettsäuren titrirt, — zwei weitere Zahlenwerthe gefunden, von welchen der letztere jedoch nur dann gut ausnutzbar ist, wenn man grössere Fettmengen (2,5 bis 5 g) anzuwenden sich entschliesst.

Auf diese Weise findet G. Firtsch:

	Barium in den unlöslichen Salzen %	Barium in den löslichen Salzen %
Kuhbutterfett	67,26	32,74
(Schwankungen	65,84—68,99	34,16—31,01)
Schweineschmalz	80,82	19,18
Talg	87,07	12,93
Kunstbutter	75,89	24,11
Cocosnussöl	66,98	33,02
Palmöl	73,24	26,76
70 % Butter + 30 % Schmalz	70,87	29,13
50 „ „ + 50 „ „	74,02	25,98
30 „ „ + 70 „ „	78,37	21,64

Die durch vorstehende Verseifung erhaltenen Verseifungszahlen weichen wesentlich von den Koettstorfer'schen ab, auch differiren die aus den löslichen Bariumsalzen durch Destil-

lation gewonnenen flüchtigen Fettsäuren sehr auffällig von den Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahlen, ein Zeichen, dass bei der Verseifung unter Druck, Zersetzungen der Fette eintreten. Auch hält Firtsch dieses Verfahren bei den Schwankungen des Bariumverhältnisses in den löslichen und unlöslichen Fettsäuren in der Kuhbutter für nicht empfindlich genug, einerseits geringe Fettzusätze zur Kuhbutter, andererseits geringe Mengen der letzteren in der Kunstbutter quantitativ festzustellen. Das Cocosnussfett verhält sich dem Kuhbutterfett fast gleich.

Zu den nachstehenden Versuchen, welche ebenfalls den Zweck verfolgten, die löslichen und flüchtigen Fettsäuren an eine Base gebunden zu bestimmen, gingen wir von einem anderen Gesichtspunkte aus. Zunächst versuchte ich die Fette mit Zinkoxyd unter Zusatz von Wasser zu verseifen; dieses wollte aber nicht gelingen.

Darauf wurden ca. 5 g Fett mit starker, wässeriger Kalilauge verseift, die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden die rückständigen Fettsäuren mit heissem Wasser versetzt und die in Lösung gegangenen von den unlöslichen auf einem Filter getrennt und letztere mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im abfliessenden Waschwasser ausgewaschen. Das Filtrat mit sammt den Waschwässern wurde mit überschüssigem Zinkoxyd stark und längere Zeit geschüttelt, dann abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat in eine gewogene Platinschale zur Trockne verdampft und nach dem Erkalten gewogen.

5,1476 g Butterfett lieferten so 0,1391 g Zinksalze,
5,1533 „ „ „ „ 0,1433 „ „

Auf 5 g Fett berechnet, ergaben sich
Versuch I 135,1 mg Zinksalze,
„ II 138,1 „ „

Da aber diese gefundenen Mengen Zinksalze im Verhältniss zu der in der Butter vorhandenen Menge flüchtiger Fettsäuren zu gering waren, so versuchte ich mit Umgehung der Kalilauge direkt mit dem für diesen Zweck vielfach verwendeten Bleioxyd zu verseifen. 5 g Butterfett wurden mit 7 g Bleioxyd unter Zusatz von wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt; die Seife wurde alsdann noch heiss, so gut wie möglich, in einen 500 l Kolben gebracht, mit Wasser aufgekocht, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und die in Lösung gegangenen Bleisalze gewogen. Es wurden so 40,8 mg Bleisalze gefunden. Hiernach konnte nur eine unvollständige Verseifung stattgefunden haben.

Es wurden darauf in ähnlicher Weise wie bei den Versuchen von G. Firtsch 5 g Butterfett mit 7 g Bleioxyd unter Zusatz von wenig Wasser im Paraffinbade bei 140° bis 150° C etwa eine Stunde lang unter stetem Umrühren erhitzt, nach dem Erkalten die Seife teils mit heissem Wasser, teils mit Alkohol und Aether in einen Literkolben gespült, in dem sich schon etwa 400 cc heissen Wassers befanden. Nachdem der Aether-Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt war, liess ich erkalten, füllte bis zur Marke auf und bestimmte in 250 cc des Filtrates das Blei als Bleisulfat.

Es ergaben 250 cc Lösung — 61,0 mg $PbSO_4$
also 1000 cc oder 5 g Fett 244,0 „ „
gleich 179,18 mg Bleioxyd.

Dieses Resultat war schon bedeutend günstiger und liess eine Lösung der Aufgabe erhoffen. Bevor ich aber mehrere Buttersorten und andere Fette der obigen Analyse unterwarf, versuchte ich mit Barythydrat zu verseifen, wodurch ich noch bessere Resultate erhielt. Ich verfuhr in folgender Weise:

In einem 300 cc fassenden, mit Marke versehenen Kochkolben, wurden etwa 5 g Butterfett abgewogen, dazu 60 cc Alkohol gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Schütteln alles klar gelöst war; zu dieser Lösung wurden 40 cc heisser Barytlauge (17,5 g Barythydrat in 100 cc Wasser gelöst) gegossen, durcheinander geschüttelt

und mit einigen Bimsteinstückchen am Rückflusskühler 3 bis 3 $^1/_2$ Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol abdestillirt, der Kolben erkalten gelassen und bis zur Marke aufgefüllt; in 250 cc der abfiltrirten Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet, um den überschüssigen Baryt auszufällen, in einer Porzellanschale das Ganze bis etwa zur Hälfte eingedampft, damit das gebildete saure kohlensaure Barium zerstört werde, der Rest in einen 250 cc fassenden Messkolben gespült und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. In 200 cc des Filtrats wurde das Barium bestimmt. Die gefundene Menge desselben wurde mit $^3/_2$ multiplizirt.

Da beim Abdestilliren des Alkohols die in diesem Mittel gelöst gewesenen fettsauren Barytsalze sich in Klumpen abschieden und in Wasser lösliche Salze einschlossen, so konnte ich bei mehreren Analysen, die ich mit demselben Butterfett anstellte, keine gut übereinstimmden Zahlen erhalten.

Ich habe deshalb bei den weiteren Versuchen den Alkohol nicht abdestillirt und folgende Methode nach den erhaltenen Resultaten als gut befunden:

Etwa 5 g des zu untersuchenden Fettes werden warm mittels einer Pipette in einen 300 cc fassenden, mit Marke versehenen Kochkolben gebracht und nach dem Erkalten genau abgewogen, 60 cc Alkohol hinzugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Umschütteln das Fett sich klar gelöst hat; hierzu werden 40 cc heisser Barytlauge (17,5 g Barythydrat in 100 cc Wasser gelöst) gegossen. — Beim Hineingiessen halte man den Kolben schräg, damit beim Vermischen der heissen Lösungen nichts herausspritzt —. Nach Zusatz von einigen Stückchen Bimstein wird umgeschwenkt und 3 bis 3 $^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten entsteht eine starke Ausscheidung der in heissem Alkohol und Wasser gelöst gewesenen fettsauren Bariumsalze. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wird tüchtig durchgeschüttelt, filtrirt, und in 250 cc des Filtrats Kohlensäure geleitet, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist;

dieses gelingt bei mässigem Kohlensäurestrom in etwa 20 Minuten. Das Ganze wird alsdann zunächst auf freier Flamme gekocht und nach Verdunsten von etwa 150 cc auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand unter allmählichem Zusatz von 250 cc destillirten Wassers mit einem Pistill tüchtig durchgerieben, so dass eine homogene milchig trübe Flüssigkeit entsteht. Von dieser werden 200 cc abfiltrirt, in welchem das Barium als schwefelsaures Barium bestimmt wird. Die gefundene Menge desselben wird mit $^3/_2$ multiplizirt und auf 5 g Fett umgerechnet. Durch Multiplikation mit 0,657 erhält man die dem schwefelsauren Barium entsprechende Menge Aetzbaryt, welche Zahl die „Barytzahl" genannt werden möge.

Da das Barythydrat selten frei von Chlorbarium und der Alkohol häufig schwach säurehaltig ist, muss ein Controlversuch ohne Fett angestellt und die auf diese Weise gefundene Menge schwefelsaures Barium in Abzug gebracht werden. Für das von mir verwendete Barythydrat, sowie den Alkohol ergab sich diese Menge zu 10 mg.

Die in der Tabelle mitgeteilten Resultate sind das Mittel aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Versuchen.

Was die Herkunft der untersuchten Fette und Öle anbetrifft, so sind die Buttersorten von Landleuten aus der Umgegend Münsters bezogen, das Schweinefett, der Rinder- und Hammeltalg von hiesigen Metzgern, die Thrane von der Firma Tietgens und Robertson in Hamburg, die übrigen Fette vom „Verein deutscher Ölfabrikanten" in Mannheim.

Bei den Fetten wurde gleichzeitig die Reichert-Meissl-Wollny'sche, die Köttstorffer'sche, und die Hübl'sche Jodzahl ermittelt.

Die Resultate sind folgende:

	Jodzahl.	Köttstorfer'sche Zahl.	Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl.	Barytzahl.
A. Flüssige Fette.				
1. Trocknende Öle:				
Leinöl	158,1	197,8	0,23	18,7
Mohnöl	136,5	195,7	0,18	7,0
2. Nicht- u. schwach-trocknende Öle:				
Olivenöl	81,6	197,5	0,2	9,4
Rüböl	100,0	176,5	0,25	17,6
Sesamöl	105,2	190,6	0,1	6,9
Arachisöl	92,8	190,7	0,4	22,9
Cottonöl	111,2	195,0	0,39	29,1
3. Thieröle:				
Heller Medizinal-Thran	116,1	194,35*)	0,3	25,2
Dampf-Med.-Thran von den Lofoden .	134,2	194,5	0,3	35,6
Grönland Thran . .	104,1	165,2	0,3	28,6
Dorschthran	129,2	195,2	0,3	26,3
Neufundländ. Thran	125,8	197,8	0,52	38,5
Brauner Leberthran	126,8	185,6	0,87	52,8

*) Die Thrane nehmen beim Erwärmen eine dunkelbraune Färbung an, so dass dieselben sehr schwer zu titriren sind; ich bediente mich deshalb der Tüpfelmethode.

	Jodzahl.	Köttstorfer'sche Zahl.	Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl.	Barytzahl.
B. Feste Fette.				
1. Pflanzenfette:				
Palmkernfett . . .	14,7	255,4	4,3	86,3
Cocosfett	8,7	263,1	5,5	118,46
Cocosbutter	10,4	271,1	7,0	195,1
2. Thierische Fette:				
Butterfett a.	41,8*)	234,8	30,7	238,5
„ b.	43,7	226,5	29,0	216,9
„ c.	46,6	227,9	28,7	221,5
„ d.	47,7	225,9	28,2	216,4
„ e.	49,1	230,1	27,45	236,0
„ f.	54,1	225,5	26,28	199,6
Rinder-Talg	44,9	203,0	0,3	35,8
Hammel-Talg . . .	44,4	203,6	0,01	4,9
Schweinefett . . .	57,9	201,9	0,4	17,08
Margarine a. . . .	57,3	192,3	0,9	21,06
„ b. . . .	63,8	198,2	0,00	21,7
„ c. . . .	47,9	199,8	0,11	22,8

*) Durch Vergleichung der Jodzahl mit der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl bei den Butterfetten, lässt sich folgender Satz aufstellen: „Je niedriger die Jodzahl, desto höher die Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl."

Man sieht aus vorstehender Tabelle, dass die „Barytzahl“ im allgemeinen mit der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl parallel geht, d. h. mit ihr steigt und fällt.

Auch sind die „Barytzahlen“ für Kuhbutter- und andere Fette (mit Ausnahme von Cocosnuss- und Palmkernfett) unterschiedlich genug, um zum quantitativen Nachweis von anderen Fetten in der Butter und umgekehrt zu dienen.

Um zu sehen, in welchem Masse bei Margarine- und Kuhbutterfett-Zusatz die gefundenen Resultate mit den berechneten übereinstimmen, habe ich Margarine a., welche 21,6 Barytzahl ergab, mit 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % und 30 % eines Butterfettes e, dessen Barytzahl 236,0 betrug, gemischt und gefunden:

Menge des zugesetzten Butterfettes (B) =	0,	5,	10,	15,	20,	25,	30.
Gefundene Barytzahl (n) =	21,6,	33,0,	74,4,	60,11,	79,8	88,8	102,36.

Zur Berechnung bedient man sich der allgemeinen Formel:

$$B = a\,(n - b)$$

worin B = Procentantheil an Butterfett, n = gefundene Barytzahl, b = Barytzahl des thierischen (bezw. Margarine-)Fettes bedeutet. Ist B = 100, so ist in diesem Falle n = 236,0, b = 21,6, also $100 = a\,(236 - 21{,}6)$ oder $a = \frac{100}{214{,}4} = 0{,}466$ und man erhält zwischen den gefundenen und berechneten Werten folgende Beziehungen:

B =	0,	5,	10,	15,	20,	25,	30,
gefunden n =	21,6,	30,0,	47,4,	60,11,	79,8,	88,8,	120,36,
berechnet n =	—	32,3,	43,06,	53,8,	64,5,	76,5,	85,0.

Hieraus ist ersichtlich, dass die gefundenen Werte von 10 % an stets höher als die berechneten sind; die Differenzen sind jedoch der Art, dass man aus der Zahlenreihe schliessen kann, dass der Gehalt einer Margarine an Butterfett und die gefundene Barytzahl in gleichem Masse zunehmen.

Berechnet man umgekehrt aus der gefundenen Barytzahl die Procente Butter in der Margarine, so erhält man folgende Werte:

Gefunden n. = 21,6, 30,0, 47,4 60,11, 79,8, 88,8, 102,36,
Angewendet B. = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30,
Berechnet B. = 0, 3,91, 12,0, 17,9, 27,1, 31,3, 37,6

Obschon auch in diesem Falle die angewendeten Butterprocente mit den berechneten nicht übereinstimmen, so ist doch die Uebereinstimmung bei den niedrigen Zusätzen besser, als bei den höheren und das wäre gerade für die Praxis des Margarine-Gesetzes von Belang, weil es sich hier vorwiegend um den Nachweis handelt, ob die unterste zulässige Grenze überschritten ist.

Umgekehrt habe ich Kuhbutterfett mit 4,6 %, 10,5 % und 14,8 % Rindertalg von 35,3 mg „Barytzahl" versetzt und das reine Kuhbutterfett und die Gemische in vorstehender Weise untersucht; es wurde gefunden:

	Kuhbutterfett ohne Zusatz	Kuhbutterfett mit Talgfett		
		4,6 %	10,5 %	14,8 %
gefunden (n)	225,1 mg	213,7 mg	199,7 mg	196,3 mg
berechnet (n)	—	216,2 „	205,0 „	194,1 „

Barytzahl pro 5 g Fett.

Auch hier stimmen die berechneten Werte ziemlich annähernd mit den gefundenen überein; indess würde bei den bis jetzt beobachteten Schwankungen der Barytzahl für reines Kuhbutterfett der Nachweis von fremden Fetten in der Kuhbutter erst von 15 % an und darüber mit Sicherheit erbracht werden können.

Nur bei Cocosnussbutter lässt auch dieses Verfahren im Stich, d. h. es ist nicht möglich, mit Hülfe desselben Cocosnussfett in der Kuhbutter, wie umgekehrt letztere in ersterem nachzuweisen; denn diese beiden Fette verhalten sich nach dem angegebenen Verfahren fast gleich.

Ich möchte deshalb an dieser Stelle eine Beobachtung einfügen, welche wohl zur Erkennung der Cocosbutter führen kann. Bei der Destillation der flüchtigen Fettsäuren der Cocosbutter nach Reichert-Meissl-Wollny gehen nämlich beträchtliche Mengen flüchtiger, in Wasser unlöslicher Fettsäuren mit über, so dass diese in Gestalt eines grossen Fetttropfens auf der Oberfläche des Destillates schwimmen. Bei echter

Kuhbutter und anderen Fetten, mit Ausnahme des Cocos- und Palmkernöls, habe ich dieses gar nicht oder in weit geringerem Masse beobachtet.

Um diese mit überdestillirten Fettsäuren zu erhalten, wurden von den nach Wollny's Vorschrift abdestillirten 110 cc Wasser 100 cc abfiltrirt und die auf dem Filter zurückbleibenden obenerwähnten Säuren so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das abfliessende Waschwasser neutral reagirte; alsdann wurden jene in Aether-Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titrirt, wobei Phenolphtalein als Indikator diente.

Ich habe nach dieser Richtung eine Kuhbutter, eine Cocosbutter und ein Gemisch der Kuhbutter mit 5 % dieser Cocosbutter untersucht. Es gebrauchten zur Neutralisation $^1/_{10}$ Normalalkali:

	Die 110 cc des filtrirten Destillates	Die auf dem Filter zurückgebliebenen unlöslichen Fettsäuren
Reine Kuhbutter	25,0 cc	1,95 cc,
Cocosbutter	3,85 „	12,5 „
R. Kuhb. u. 5 % Cocosb.	24,3 „	3,1 „

Das Verhältnis des in der ersten Columne mitgeteilten Wertes zu dem in der zweiten ist also in den 3 Fällen:

$$1)\ \frac{25}{1{,}95} = 12{,}8;\quad 2)\ \frac{3{,}85}{12{,}5} = 0{,}3;\quad 3)\ \frac{24{,}3}{3{,}1} = 8{,}0.$$

Ein geringer Zusatz der Cocosbutter zur Kuhbutter hat also schon einen bemerkenswerten Einfluss und erniedrigt den Quotienten um ein Erhebliches.[1])

Meissl hat gefunden, dass seine Methode bei alter, ranziger Butter noch vollkommen brauchbar ist; es lag also für mich sehr nahe, auch das neue Verfahren nach dieser Richtung hin zu erproben. Zu diesem Zwecke setzte ich zwei Butterfette, deren Barytzahlen im frischen Zustande mir bekannt waren, sechs Wochen lang der Wirkung des direkten Tageslichtes aus, infolge dessen dieselben stark ranzig und

[1]) Weitere Untersuchungen hierüber und welcher Art diese unlöslichen Säuren sind, werde ich demnächst anstellen.

fast durch ihre ganze Masse hin weiss, talgartig geworden waren. Nach dieser Zeit fand ich folgende Werte:

	I	II
Barytzahl der alten Butter	243,0	216,6,
„ „ frischen „	238,8	216,4.

Es liefert also vorstehende Methode auch für diesen Fall übereinstimmende Zahlen. Drückt man die nach dem Verfahren von Reichert-Meissl-Wollny gefundene Anzahl cc $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge aus durch die entsprechenden Milligramme Aetzbaryt, so findet man bei Vergleichung der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl mit der Barytzahl, dass man nach beiden Methoden fast dieselbe Menge an flüchtigen Fettsäuren erhält:

	Barytzahl	Reich.-Meissl-Wollny'sche Zahl
Butter 1.	? (236,0	27,45 = 209,8 mg Ba O)?
„ 2.	238,5	30,7 = 234,6 „ „
„ 3.	216,4	28,2 = 215,5 „ „
„ 4.	216,9	29,0 = 221,6 „ „
„ 5.	221,5	28,7 = 219,2 „ „
„ 6.	199,6	26,26 = 200,8 „ „

Diese Zahlen zeigen also mit Ausnahme von Nro. 1 eine fast vollständige Uebereinstimmung; dabei aber ist das vorgeschlagene Verfahren in der Ausführung einfacher, sicherer d. h. von Fehlerquellen mehr frei und übertrifft oder kommt doch dem Reichert-Meissl-Wollny'schen Verfahren an Schärfe mindestens gleich.

Denn während die Schwankungen für reines Kuhbutterfett nach letzterer Methode zwischen 20,5 — 34,0 cc $^1/_{10}$ Normalnatronlauge pro 5 gr Fett betragen, also um 33 % auseinander gehen, liegen bei dem beschriebenen neuen Verfahren nach meinen bisherigen Untersuchungen die Schwankungen zwischen 200 bis 240 mg Baryt pro 5 g Kuhbutterfett, gehen also nur um 20 % auseinander.

Weitere Untersuchungen sollen ergeben, ob die Schwankungen sich in den angegebenen Grenzen bewegen und ob das Verfahren nicht noch weiter vervollkommnet werden kann.

Ueber die Sauerstoffaufnahme der Fette und Öle.

Wie die trocknenden Öle vor den anderen Fetten besonders durch ihr Jodabsorptionsvermögen ausgezeichnet sind, so vermögen jene auch in weit höherem Masse Sauerstoff aufzunehmen, als diese.

Es wird diese Sättigung der Öle mit Sauerstoff beschleunigt durch Blei; Livache arbeitete bei seinen Untersuchungen nach folgendem Verfahren:

Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag erst rasch mit Wasser-Alkohol, zuletzt mit Aether aus und trocknet im Vacuum. Von dem so dargestellten Bleipulver breitet man etwa 1 g auf einem grösseren Uhrglase aus, wägt und lässt höchstens 0,6 bis 0,7 g Öl aus einer Pipette so auftropfen, dass jeder Tropfen von dem anderen durch einen Zwischenraum getrennt ist. Man lässt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume stehen. Die Gewichtszunahme beginnt bei den trocknenden Ölen meist nach 18 Stunden und ist spätestens nach 3 Tagen beendet, bei den nicht trocknenden Ölen beginnt sie meist erst nach 4 bis 5 Tagen.

Eine geringe Modifikation erfuhr diese Methode durch Fox[1]), der etwa 1 g Fett mit 0,5 g Blei in einem verschlossenen Glasrohr mehrere Stunden auf 104,4 ° C erhitzte und dann die absorbirte Sauerstoffmenge auf geeignetem Wege bestimmte.

Van Kerkhoff liess aus einer Bürette das Fett zu einer bestimmten Menge Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt fliessen, bis Entfärbung eintrat. Er fand so, dass 3,21 cc Rüböl, 1,00 cc Leinöl, 15,0 cc jener Chamäleonlösung entfärbten.

Da Hübl beobachtete, dass bei Benutzung von Kupfer-

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 23, 434.

pulver an Stelle des Bleies Zahlen erhalten werden, welche in einem besseren Verhältniss zur Jodzahl stehen, als wenn man letzteres Metall anwendet, so habe ich mich bei meinen Versuchen auch des Kupfers bedient.

1 g Kupferpulver, das in ähnlicher Weise, wie das Blei von Livache gewonnen und behandelt war, wurden auf einem Uhrglase ausgebreitet, mit diesem gewogen und etwa 0,6 g Fett so zutropfen gelassen, so dass auch in diesem Falle jeder Tropfen von dem andern getrennt war. Das Ganze mit einem umgekehrten Trichter bedeckt, um den Staub fern zu halten, war auf einem Fensterbrett dem direkten Tageslichte ausgesetzt; das Fenster lag nach Südwesten; die Versuche wurden im Monat September angestellt.

Schon nach einigen Stunden war das Öl von dem Kupferpulver aufgesogen und hatte sich von dem durch die freien Fettsäuren aufgelösten Kupfer blau-grün gefärbt.

Der Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme wird durch folgende Tabellen erläutert:

	Sauerstoffzunahme nach					
	2 Tagen	4 Tagen	6 Tagen	8 Tagen	10 Tagen	12 Tagen
	Procent					
Leinöl	4,6	5,9	6,2	—	—	—
Mohnöl	0,83	4,6	6,04	6,1	6,2	6,9
Olivenöl	—	0,89	1,6	1,92	—	—
Rüböl	1,5	2,6	2,9	—	—	—
Sesamöl	—	2,3	3,7	4,36	—	—
Arachisöl	—	0,72	1,9	3,2	—	—
Cottonöl	1,0	2,9	4,5	4,7	4,8	4,9
Palmkernöl	0,5	+0,3	—	—	—	—
Cocosöl	—	–0,1	—	—	—	—
Cocosbutter	—	0,19	—	—	—	—
Butterfett	0,47	0,8	—	—	—	—
Rindertalg	0,4	0,19	0,3			
Schweinefett	0,48	1,1	1,27			

	Sauerstoffzunahme der Thrane[1]) nach						
	2 Tagen	8 Tagen	14 Tagen	20 Tagen	26 Tagen	32 Tagen	38 Tagen
	Procent						
Neufundl. Thran .	2,5	5,9	6,1	6,9	7,2	—	—
Dorschthran . . .	1,6	4,4	5,8	6,8	7,3	7,9	8,3
Grönland Thran .	0,98	2,5	3,04	3,8	4,02	4,2	—
Dampf-Med.-Thran v. d. Lofoden .	1,1	4,8	6,2	7,1	7,9	8,01	—
Hell. Mediz-Thran	1,19	4,1	5,8	7,02	7,2	7,4	8,04
Braun. Leberthran	2,2	5,2	6,1	7,1	7,2	—	—

Die in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Werte stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche Benedikt in seinem schon mehrfach erwähnten Buche angibt. Die Sauerstoffaufnahme des Leinöles aber erreicht bei mir nur eben die Hälfte der Procente, wie sie Benedikt anführt; dagegen finde ich bei Sesamöl 4,36 %, Livache nur 2,9 %.

Wenn die Sauerstoff- und Jodaufnahme eines Öles auf denselben Ursachen beruht, so müssen natürlich für je ein Atom Sauerstoff zwei Atome Jod absorbirt werden, was aber keineswegs weder bei Anwendung von Blei, noch von Kupfer der Fall ist; es müssen also in den Ölen Stoffe vorhanden sein, welche wohl Jod, aber keinen Sauerstoff aufnehmen.

Wenn man aber die Jodzahl mit $\frac{16}{254}$ 0,063 multiplizirt, mit anderen Worten die Sauerstoffaufnahme aus der Jodzahl berechnet, so lässt sich ein gewisser Zusammenhang zwischen jenen beiden Grössen nicht verkennen.

[1]) Da die Thrane bei weitem mehr Zeit gebrauchten um das Maximum ihrer Sauerstoffaufnahme zu erreichen, habe ich für dieselben eine besondere Tabelle hingeschrieben.

	Sauerstoffaufnahme direkt gef.	Sauerstoffaufnahme berechnet
Leinöl	6,2	9,96
Mohnöl	6,4	8,59
Olivenöl	1,92	5,14
Rüböl	2,9	6,3
Sesamöl	4,36	6,62
Erdnussöl	3,2	5,84
Baumwollsaatöl	4,9	7,00
Neufundland-Thran	7,2	12,4
Dorschthran	7,9	12,29
Grönland-Thran	4,2	10,4
Heller Medizinal-Thran	8,04	12,2
Brauner Leberthran	7,2	11,69
Dampf-Mediz.-Leberthran v. d. Lofoden	8,01	12,25
Palmkernöl	—	0,93
Cocosöl	—	0,54
Cocosbutter	0,19	0,65
Butterfett	0,8	2,75
Rindertalg	0,3	2,82
Schweinefett	1,27	3,64

Diese Tabelle zeigt, dass in allen Fällen die berechnete Sauerstoffzunahme mehr oder minder grösser ist, als die durch den Versuch ermittelte.

Ueber die Zunahme der Ranzigkeit der Ölkuchen.

R. Heinrich [1]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Ranzigkeit der Ölkuchen, d. h. der Gehalt dieser

[1]) J. König, Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe 1891, S. 223.

an freien Fettsäuren, uns ein Urteil über die mehr oder minder grosse Verdorbenheit dieser Futtermittel erlaubt. Es ist zu diesem Zwecke von ihm die Ranzigkeit vieler Ölkuchen bestimmt und dabei ein sehr schwankender Gehalt dieser an freien Fettsäuren beobachtet worden:

Bezeichnung der Fette.	Zahl der untersuchten Proben	Verbrauch an cc von $^1/_{20}$ Normal-Alkali-Lösung pro 1 g Fett	
		im Mittel	Schwankungen
Baumwollsaatkuchen	22	6,8	3,6—13,5
Baumwollsaatkuchenmehl . .	122	7,7	1,9—27,4
Bierträber	6	19,1	15,4—25,9
Cocoskuchen	70	33,9	2,4—77,3
Cocoskuchenmehl	4	50,9	42,6—58,1
Erdnusskuchen	195	40,3	8,1—69,1
Erdnusskuchenmehl	166	45,5	12,6—70,8
Erdnusskuchenschrot	12	50,4	34,2—60,9
Fleischmehl	4	37,6	16,7—57,3
Kleie, Roggen-	3	28,0	20,5—39,0
Kleie, Weizen-	9	28,1	15,6—33,6
Leinkuchen	21	5,0	3,1— 9,0
Malzkeime	4	27,9	18,9—32,6
Palmkernkuchen	14	15,0	7,4—21,1
Palmkernschrot	5	14,2	10,1—18,7
Rapskuchen	24	8,0	3,4—39,6
Rapskuchenmehl	3	27,6	3,5—50,9
Reisfuttermehl	45	42,3	11,0—57,5
Sesamkuchen	17	48,7	20,5—62,5
Sesamkuchenmehl	3	54,1	51,2—57,8
Sonnenblumensaatkuchen . . .	6	4,0	3,2— 5,3
Sonnenblumensaatkuchenmehl	2	10,1	3,4—16,9

Aehnliche, dahingehende Versuche sind von H. Nördlinger [1]) und A. Stellwaag [2]) angestellt worden, welche beiden Forscher obige Resultate bestätigen konnten.

Ferner fand E. Salkowsky [3]) nach der Methode von Fr. Hofmann (Titriren der aetherisch-alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge unter Anwendung von Rosolsäure oder einem anderen in Alkohol löslichen Farbstoff als Indikator) pro 100 g Fett folgende Mengen freie Fettsäuren auf Oelsäure berechnet:

Rüböl,	Olivenöl,	Leinöl,	Erdnussöl,
4,28 %	1,17 %	3,45 %	1,66 %
Mohnöl,	Cocosnussöl,	Palmkernöl,	
2,29 %	2,96 %	13,39 %.	

In derselben Weise gibt H. Nördlinger [4]) für verschiedene Handelsqualitäten dieser Öle an:

	Rüböl,	Olivenöl,	Leinöl,	Erdnussöl,
Minimum . . .	0,52 %	3,87 %	0,41 %	0,85 %
Maximum . . .	6,26 „	27,16 „	4,19 „	10,61 „
Mittel	1,67 „	12,97 „	1,57 „	4,16 „
von Anzahl Sorten	—	3	10	41

	Mohnöl,	Cocosnussöl,	Palmkernöl,
Minimum . . .	0,70 %	1,00 %	3,30 %
Maximum . . .	17,73 „	14,35 „	17,65 „
Mittel	7,01 „	6,09 „	7,70 „
von Anzahl Sorten	36	12	37

Für einige weitere Öle findet Nördlinger an freier Ölsäure im Mittel mehrerer Sorten:

Sesamöl, gepresstes Speiseöl, 1,97 %, technisches Öl 17,94 %, extrahirtes Öl 4,89 %;

Ricinussöl, gepresstes 9,28 %, extrahirtes 2,78 %;

Candlenussöl 56,45 %.

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1889, Bd. 28, S. 183 u. Bd. 29, S. 6.

[2]) Landw. Versuchsst. Bd. 37, S. 135.

[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1887, Bd. 26, S. 527.

[4]) Ebendort 1889, Bd. 28, S. 183 und 1890, Bd. 29, S. 6.

Nur das Baumwollesamenöl scheint wenig freie Säure zu enthalten; Salkowsky fand letztere zu 0,29 %, Nördlinger zu 0,15—0,50 %. Nach den Untersuchungen Nördlingers enthält das Öl der 1. Pressung am wenigsten, das der 2. und 3. Pressung — welche Öle für technische Zwecke bestimmt sind — steigende Mengen freier Säuren, während die grösste Menge der letzteren in den Presskuchen zurückbleibt; so ergaben 100 g Öl an freier Säure auf Ölsäure berechnet:

im Mittel mehrerer Sorten

Rapskuchen,	Leinkuchen,	Erdnusskuchen,	Mohnkuchen,
10,55 %	9,75 %	18,62 %	58,89 %
Cocosnusskuchen,	Palmkernkuchen,	Sesamkuchen,	
10 51 %	14,28 %	40,29 %.	

Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von A. Stellwaag [1]) bestätigt; auch er fand in dem Fett einiger Ölkuchen abnorm hohe Mengen freier Fettsäuren, nämlich pro 100 g Fett:

Rapskuchen,	Leinkuchen,	Erdnusskuchen,	Mohnkuchen,
13,48 %	8,86 %	86,96 %	71,01 %
Cocosnusskuchen,	Palmkernkuchen,	Sesamkuchen,	
9,84 %	13,39 %	73,06 %.	

Hiesige Untersuchungen ergaben ganz ähnliche Resultate; die pflanzlichen Fette enthalten daher durchweg — vergl. auch noch die unten citirte Abhandlung Stellwaag's über sonstige Fette — nicht nur viel freie Fettsäuren, sondern erfahren auch beim Aufbewahren oder durch sonstige Behandlungsweise leicht eine Spaltung in freie Säuren und die Base (Glycerin etc.), welche letztere eine weitere Zersetzung erfahren dürfte.

Die tierischen Fette sind zwar auch nicht frei von freien unlöslichen Fettsäuren und nehmen ebenfalls beim Aufbewahren hieran zu, aber beides in viel geringerem Grade. So fand E. Salkowsky in 8 Sorten Leberthran 0,25 — 0,69 % freie Säure als Ölsäure berechnet, nur eine Handelssorte ergab 6,5 %;

[1]) Landw. Versuchsstation 1890, Bd. 37, S. 135.

Schmalz- und Talgfette sind in den besseren Sorten durchweg neutral oder enthalten in den geringeren Sorten keine grösseren Mengen freier Säure, wie Leberthran. Für das Butterfett erhielten St. Bondzynski und H. Rufi [1]) folgende Mengen freie Säure pro 100 g Fett:

Butterprobe . . .	1	2 a. 22. Mai	2 a. 1. Juni	2 a. 11. Juni
Feste freie Fettsäuren	0,50 %	0,27 %	1,29 %	3,60 %
Freie Ölsäure . . .	0,17 „	0,16 „	0,47 „	0,71 „

Also auch das Kuhbutterfett enthält im frischen Zustande nur wenig freie Säure; dasselbe zersetzt sich bekanntlich, besonders bei Licht- und Luftzutritt unter Abspaltung freier Säuren sehr leicht, indess scheint die Bildung von unlöslichen freien Fettsäuren nicht so schnell und weit zu verlaufen, wie bei den Pflanzenfetten.

Um zu erfahren, in welchem Masse das Alter und die Art der Aufbewahrung die Entstehung freier Fettsäuren in den Futtermitteln bewirkt, habe ich sieben verschiedene Sorten Oelkuchen mehrere Monate teils im Keller, teils auf dem Hausboden lagern lassen. Während jener Zeit wurden dreimal Proben entnommen und untersucht.

Als die Ölkuchen im Keller lagen, waren sie stark von Schimmel und einer grossen Menge Insekten (Milben und Käfer) befallen, welch' letztere beim Lagern auf dem Boden verschwanden, so dass die Ölkuchen wieder ein ziemlich frisches Ansehen erhalten hatten; in den Keller zurückgebracht, erschien alsbald der Schimmel in reichlichstem Masse wieder.

Bezogen waren die Ölkuchen von dem „Verein deutscher Ölfabrikanten in Manheim."

Zur Bestimmung der Ranzigkeit wurden etwa 30 g des feingemahlenen Kuchens mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand getrocknet, in Aether-Alkohol aufgelöst und mit wässeriger $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titrirt, wobei Phenolphtaleïn als Indikator diente.

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 1890, Bd. 29, S. 1.

Die Acidität des Lösungsmittels wurde natürlich in Rechnung gebracht.

Die mitgeteilten Zahlen geben an, wie viel Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verbraucht wurden, um 1 g Fett zu neutralisiren.

Namen der Oelkuchen	Ranzigkeit der frischen Oelkuchen.	Ranzigkeit nach 3 monatlich. Lagern im Keller	Ranzigkeit nach 2 monatlich Lagern auf d. Boden	Ranzigkeit nach abermalig. 1 monatlich. Lagern im Keller
Rapskuchen . .	7,9	23,4	24,4	25,0
Palmkuchen . .	6,1	16,8	22,4	28,36
Cocoskuchen .	6,8	23,5	28,93	35,6
Erdnusskuchen	11,77	32,4	27,88	38,7
Mohnkuchen . .	9,8	30,6	28,47	29,1
Sesamkuchen .	28,9	31,8	29,34	32,6
Leinkuchen . .	4,0	20,2	20,5	21,3

Auf Ölsäure und 100 g Öl umgerechnet ergeben sich folgende Resultate:

Namen der Oelkuchen.	Ranzigkeit der frischen Oelkuchen.	Ranzigkeit nach 3 monatlich. Lagern im Keller	Ranzigkeit nach 2 monatlich. Lagern auf d. Boden	Ranzigkeit nach abermalig. 1 monatlich. Lagern im Keller
	Procent			
Rapskuchen . .	22,27	65,98	68,8	70,5
Palmkuchen . .	17,20	47,57	63,7	79,9
Cocoskuchen .	19,0	66,26	86,49	100,39
Erdnusskuchen	33,2	91,36	78,60	109,13
Mohnkuchen . .	26,6	86,29	80,28	82,06
Sesamkuchen .	83,9	89,67	82,73	81,9
Leinkuchen . .	11,3	56,9	57,8	60,06

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, erreichen die Kuchen mit trocknenden Ölen zuerst ihr Ranzigkeits-Maximum, während die anderen noch immer saurer werden.

Nach dem Lagern auf dem Boden hat die Ranzigkeit infolge der dort herrschenden Trockenheit bei einigen Ölkuchen — Erdnusskuchen, Mohn-, Sesamkuchen — abgenommen, was auf eine Verflüchtigung von Fettsäuren schliessen lässt.

Raps-, Palm- und Cocoskuchen haben aber auch hier an freien Säuren zugenommen, wogegen die Ranzigkeit des Leinkuchens dieselbe geblieben ist.

Vorstehende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Versuchsstation zu Münster i. W. ausgeführt.

Dem Vorsteher derselben Herrn Prof. Dr. J. König, sowie Herrn Dr. Fricke I. Assistenten bin ich für die freundliche Unterstützung und das bewiesene rege Interesse zu grösstem Danke verpflichtet.